

DOCKET NO.: 260235US0XPCT

10/512080

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Adolf KUEHNLE, et al.
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION
FILED: HERewith
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/04586
INTERNATIONAL FILING DATE: May 2, 2003
FOR: NANOFILLER, ITS PREPARATION AND USE

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

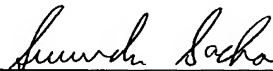
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 21 872.2	15 May 2002
Germany	103 01 754.2	18 January 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/04586. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

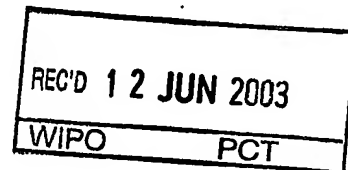
PC/EPUS / 04586
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Rec'd PCT/PTO 08 NOV 2004
10/512080



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 21 872.2

Anmeldetag: 15. Mai 2002

Anmelder/Inhaber: CREA VIS Gesellschaft für Technologie
und Innovation mbH, Marl/DE

Bezeichnung: Nanofüllstoff, Herstellung und Verwendung

IPC: C 08 K, C 08 G, B 28 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wallner

Nanofüllstoff, Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft einen Nanofüllstoff mit einer Partikelgröße von weniger als 20 nm, vorzugsweise weniger 6 nm (Nanometer) sowie deren Verwendung in organischen und/oder anorganischen Matrixmaterialien, die daraus resultierende Matrix, wobei der Nanofüllstoff funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten aufweist, die maximal zwei reaktionsfähige Stellen aufweisen.

Füllstoffe haben seit vielen Jahren eine hohe Bedeutung in der Kunststoffindustrie.

Grundsätzlich versteht man darunter Zusätze in fester Form, die sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Struktur von der Kunststoff-Matrix unterscheiden. Meist handelt es sich dabei um anorganische, seltener um organische Materialien. Inaktive oder Extenderfüllstoffe erhöhen die Menge und erniedrigen den Preis, während aktive Füllstoffe bestimmte mechanische oder physikalische Eigenschaften gezielt verbessern. Die Wirkung aktiver Füllstoffe kann verschiedene Ursachen haben, wie das Eingehen einer chemischen Bindung (z.B. Vernetzung durch Ruß in Elastomeren) oder Beanspruchung eines bestimmten Volumens und Störung der konformativen Lage einer Polymermatrix sowie die Immobilisierung benachbarter Molekülgruppen und eine eventuelle Orientierung des Polymermaterials (Gächter/Müller, Taschenbuch der Kunststoff-Additive, Carl Hanser Verlag München/Wien, 1979).

Gängige Füllstoffe haben Größen im μm -Bereich (Mikrometer-Bereich), nur einige wenige wie z.B. Nano-Glaspartikel und Nanowhisker liegen darunter und haben einen Durchmesser von 250 nm (Nanometer) bzw. 350 nm (Saechtling, Kunststoffaschenbuch, 28. Ausgabe, Carl Hanser Verlag, 2001). In der Literatur findet sich zwar mit einer Primärpartikelgröße von 7 bis 20 nm das unter dem Namen Aerosil^(R) von der Degussa AG vermarktete amorphe Siliciumdioxid, diese Primärteilchen existieren jedoch nicht isoliert, sondern es bilden sich Aggregate und aus diesen wiederum größere Agglomerate (Produktinformation Degussa-Hüls, PT 155.0/1/01/.2000).

Nanoskalige Füllstoffe oder Nanofüllstoffe mit Primärpartikel von ca. 50 nm und darunter (Polymer News, 1999, Vol. 24, 331-341) sind insbesondere in den in jüngster Zeit verschiedentlich auf dem Markt erschienenen (organisch/anorganischen) Nanocomposites

enthalten. Aufgrund der geringen Partikelgröße des Füllstoffes und der extrem hohen Oberflächen bilden sich besondere mechanische Eigenschaften aus, die entsprechende Nanocomposites hoch belastbar machen. So wendet beispielsweise die Natur in Knochen-, Sehnen- und Zahnmaterial solche Nanofüllstoffe an.

5

Aufgrund dieser besonderen mechanischen Eigenschaften werden organisch/anorganische Nanocomposites zunehmend wichtiger.

10

Die in der Literatur bekannt gewordenen polyhedralen oligomeren Silasesquioxane besitzen zwar ebenfalls Primärteilchengrößen von 1 bis 3 nm (Produktinformation Hybrid Plastics 2000, www.hybridplastics.com), diese liegen jedoch im festen Zustand nicht vor, sondern es bilden sich generell die weitaus größeren Agglomerate. Sogar in gelöstem Zustand sollen Aggregate von etwa 30 bis 50 nm Größe vorliegen. Mit Mikronisiereinrichtungen wie z.B. mit einer Strahlmühle bzw. Jet-Mill kann man die im festen Zustand auftretenden Agglomerate zwar vermahlen, die daraus resultierende Teilchengröße ist jedoch nach wie vor im μm -Bereich und es liegen keine nanoskaligen Teilchen vor. Dieser Sachverhalt hat insbesondere physikalische Gründe. Keine Mahleinrichtung kann deutlich unter 1 μm vermahlen, da ab einem gewissen Feinheitsgrad die Zerteilungs- und Rekombinationsgeschwindigkeit der Teilchen im Gleichgewicht sind.

20

Die Aufgabe war, eine Synthese für Nanofüllstoffe mit Primärpartikelteilchengrößen kleiner 20 nm (Nanometer) zu entwickeln, wobei die Besonderheit sein sollte, dass diese Primärteilchengröße in einer Polymermatrix beibehalten bzw. die Bildung von Aggregaten und Agglomeraten verhindert werden sollte.

25

Überraschenderweise konnte die Aufgabe dadurch gelöst werden, dass als Nanofüllstoffe polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Cluster dienen, die maximal zwei, vorzugsweise nur eine reaktionsfähige Stelle besitzt, die mit einer Matrix zur Reaktion gebracht werden können und die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoff-Cluster somit in molekularer Struktur mit einer Teilchengröße von kleiner 20 nm vorliegen.

30

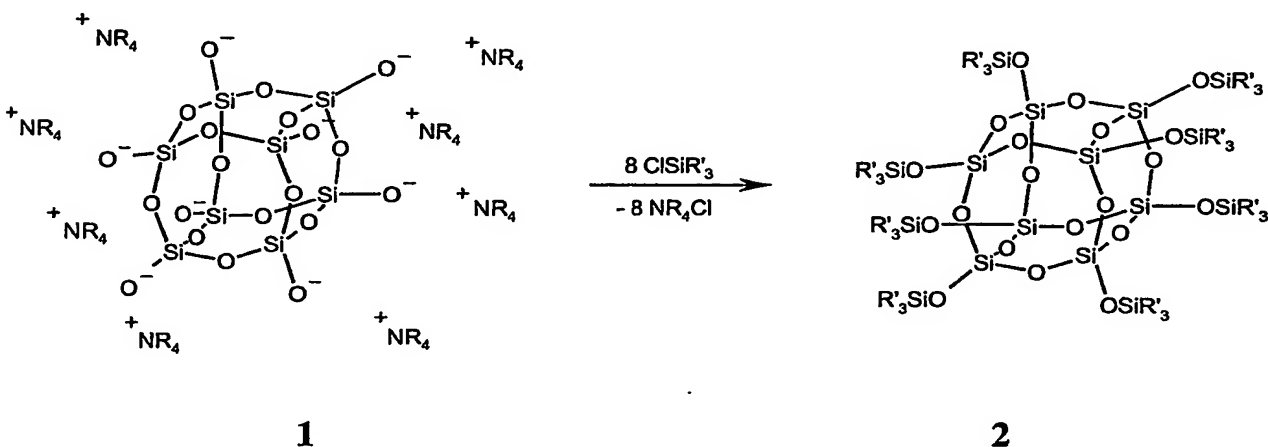
Unter polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoff-Clustern werden vorzugsweise die

beiden Verbindungsklassen der Silasesquioxane und der Sphärosilikate verstanden.

Silasesquioxane sind oligomere oder polymere Stoffe, deren vollständig kondensierte Vertreter die allgemeinen Formel $(\text{SiO}_{3/2}\text{R})_n$ besitzen, wobei $n \geq 4$ und der Rest R ein Wasserstoffatom sein kann, meist jedoch einen organischen Rest darstellt. Die kleinste Struktur eines Silasesquioxans ist der Tetraeder. Voronkov und Lavrent'yev (Top. Curr. Chem. 102 (1982), 199-236) beschreiben die Synthese von vollständig kondensierten und unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxanen durch hydrolytische Kondensation trifunktionaler RSiY_3 -Vorstufen, wobei R für einen Kohlenwasserstoffrest steht und Y eine hydrolysierbare Gruppe, wie z.B. Chlorid, Alkoxid oder Siloxid darstellt. Lichtenhan et al. beschreiben die basenkatalysierte Herstellung von oligomeren Silasesquioxanen (WO 01/10871). Der Einsatz von Silasesquioxanen der Formel $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (mit gleichen oder unterschiedlichen Kohlenwasserstoffresten R) können basenkatalysiert zu funktionalisierten, unvollständig kondensierten Silasesquioxanen, wie z.B. $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ oder auch $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_2$ und $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ umgesetzt werden (Chem. Commun. (1999), 2309-10; Polym. Mater. Sci. Eng. 82 (2000), 301-2; WO 01/10871) und damit als Stammverbindung für eine Vielzahl verschiedener unvollständig kondensierter und funktionalisierter Silasesquioxane dienen. Insbesondere die Silasesquioxane (Trisilanole) der Formel $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ lassen sich durch Umsetzung mit funktionalisierten, monomeren Silanen (corner capping) in entsprechend modifizierte oligomere Silasesquioxane überführen.

Oligomere Sphärosilikate sind ähnlich aufgebaut wie die oligomeren Silasesquioxane. Auch sie besitzen eine „käfigartige“ Struktur. Im Unterschied zu den Silasesquioxanen, bedingt durch ihre Herstellungsmethode, sind die Siliziumatome an den Ecken eines Sphärosilikates mit einem weiteren Sauerstoffatom verbunden, welches wiederum weiter substituiert ist. Oligomere Sphärosilikate lassen sich durch Silylierung geeigneter Silikat-Vorstufen herstellen (D. Hoebbel, W. Wieker, Z. Anorg. Allg. Chem. 384 (1971), 43-52; P. A. Agaskar, Colloids Surf. 63 (1992), 131-8; P. G. Harrison, R. Kannengiesser, C. J. Hall, J. Main Group Met. Chem. 20 (1997), 137-141; R. Weidner, Zeller, B. Deubzer, V. Frey, Ger. Offen. (1990), DE 38 37 397). So kann beispielsweise das Sphärosilikat mit der Struktur 2 aus der Silikat-Vorstufe der Struktur 1 synthetisiert werden, welche ihrerseits über die Umsetzung von $\text{Si}(\text{OEt})_4$ mit Cholinsilikat bzw. durch die Umsetzung von Abfallprodukten der Reisernte mit

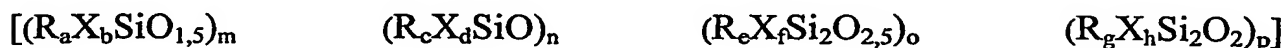
Tetramethylammoniumhydroxid zugänglich ist (R. M. Laine, I. Hasegawa, C. Brick, J. Kampf, Abstracts of Papers, 222nd ACS National Meeting, Chicago, IL, United States, August 26-30, 2001, MTL-018).



- 10 Sowohl die Silasesquioxane als auch die Sphärosilikate sind bei Temperaturen bis zu mehreren hundert Grad Celsius thermisch stabil.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Nanofüllstoff, vorzugsweise für Matrixmaterialien, gemäß Anspruch 1, welcher dadurch gekennzeichnet ist, dass der

15 Nanofüllstoff eine (Partikel-)Größe kleiner 20 nm und funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten aufweist, gemäß der Formel



- 20 mit a, b, c = 0-1; d = 1-2; e, g = 0-3; f = 0-2; h = 1-2; b+d+f+h = 2; m+n+o+p ≥ 4; a+b = 1; c+d = 2; e+f = 3 und g+h = 4; R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine
- 25 Brückeneinheit angebunden sind, X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-,

Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R, wobei die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind und der Maßgabe, dass pro Clustereinheit maximal zwei Substituenten bzw. Gruppen vom Typ X vorhanden sind.

Ebenso ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Matrix die einen erfindungsgemäßen Nanofüllstoff aufweist, und die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie einen durch eine chemische Reaktion kovalent an das Matrixmaterial gebundenen Nanofüllstoff aufweist, sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Matrix, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass der Nanofüllstoff in ein Matrixmaterial, welches flüssig vorliegt, eingemischt wird und durch chemische Reaktion kovalente Bindung zwischen Nanofüllstoff und Matrixmaterial gebildet wird.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes zur Herstellung von Kunststoffen, Dichtungsmassen, Lacken, Druckfarben, Klebstoffen, Keramiken, mineralischen Baustoffen, Beton, Mörtel, Putz und Beschichtungen von Keramiken und Kunststoffen.

Der Nanofüllstoff besitzt pro Molekül bzw. Clustereinheit zwei, vorzugsweise nur eine reaktionsfähige Gruppe, die mit einem Matrixmaterial zur Reaktion gebracht werden kann. Dadurch wird der Nanofüllstoff, also das Füllstoffmolekül kovalent an das Matrixmaterial angebunden, und liegt somit als nicht agglomerierter bzw. nicht aggregierter Nanofüllstoff vor.

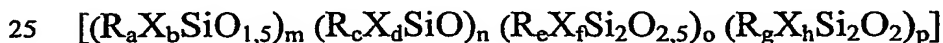
Die reaktionsfähige Gruppe kann vorzugsweise eine Amino-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Isocyanat-, Epoxy- Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Alkoxysilylalkyl- oder vinyliche Gruppe darstellen.

Für die Ausbildung der kovalenten Bindung des Füllstoffs mit der Matrix kommen verschiedene chemische Reaktionen bzw. Reaktionsmechanismen in Frage, wie z.B.

- Veresterung (Hydroxylgruppe plus Carbonsäure- bzw. Carbonsäurederivatgruppe),
- Hydrosilylierungsreaktion (Addition einer SiH-Gruppe an Alkane oder Alkene),
- Urethanbildung (Hydroxylgruppe plus Isocyanatgruppe),
- Harnstoffbildung (Amingruppe plus Isocyanatgruppe),
- 5 • Aminoalkoholbildung (Epoxygruppe plus Aminogruppe) oder
- Bildung von Hydroxyethern (Epoxygruppe plus Alkohol).
- Vernetzung oder Pfropfung über die Doppelbindung

Der erfindungsgemäße Nanofüllstoff hat den Vorteil, dass man Werkstoffe, basierend auf einem oder mehreren organischen Matrixmaterialien, mit erhöhter mechanische Stabilität und mechanischer Festigkeit, verbesserter Lösungsmittelbeständigkeit, verbessertem Absperrverhalten, erhöhter Adhäsion, höherer Temperaturbeständigkeit, geringerer elektrischer Leitfähigkeit sowie Abrieb- und Kratzfestigkeit an der Oberfläche erhalten kann. Zudem lässt sich die Elastizität von anorganischen Werkstoffen durch die Verwendung von chemischen Verbindungen, die funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten aufweisen, steigern. Im Gegensatz zu vielen herkömmlichen Nanofüllstoffen kann über die Substituenten dieser polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten das Verhalten des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffs gesteuert und damit auch die Eigenschaften der resultierenden Matrix beeinflusst werden.

Der erfindungsgemäße Nanofüllstoff zeichnet sich dadurch aus, dass der Nanofüllstoff eine (Partikel-)Größe kleiner 20 nm und funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten aufweist, gemäß der Formel

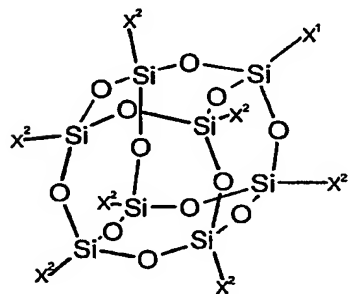


mit a, b, c = 0-1; d = 1-2; e, g = 0-3; f = 0-2; h = 1-2; b+d+f+h = 2; m+n+o+p ≥ 4; a+b = 1; c+d = 2; e+f = 3 und g+h = 4; R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind, X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-,

Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R, wobei die Substituenten vom Typ R
 5 gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind und der Maßgabe, dass pro Clustereinheit maximal zwei Substituenten X vorhanden sind.

Besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäße Nanofüllstoff eine Partikelgröße von kleiner 10 nm, vorzugsweise kleiner 6 nm auf. Der erfindungsgemäße Nanofüllstoff kann mit
 10 einer Matrix oder einem Matrixmaterial zumindest eine chemische Bindung eingehen. Weist die Clustereinheit des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes zwei Substituenten bzw. Gruppen X auf, so können diese gleich oder unterschiedlich sein. Vorzugsweise sind die Substituenten bzw. Gruppen X unterschiedlich. Bei der Verwendung von unterschiedlichen Gruppen X können unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten ausgenutzt werden oder die
 15 Nanofüllstoffe gezielt zwischen zwei Stoffe eingebracht werden, die jeweils Gruppen aufweisen, die jeweils nur mit einer der unterschiedlichen Gruppen X eine Bindung ausbilden.

Es kann vorteilhaft sein, wenn der Nanofüllstoff eine funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Clustereinheit aufweist, die auf der Struktur 1



2

basiert,

25 mit X^1 = Substituent vom Typ X oder vom Typ $-O-SiX_3$, X^2 = Substituent vom Typ X, vom Typ $-O-SiX_3$, vom Typ R, vom Typ $-O-SiX_2R$, vom Typ $-O-SiXR_2$ oder vom Typ $-O-SiR_3$, mit der Maßgabe, dass maximal ein oder zwei Gruppen X pro Clustereinheit vorhanden sind.

- Die Substituenten vom Typ X der funktionalisierten polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten weisen bevorzugt Doppelbindungen, also vinylische Gruppen, Isocyanatgruppen, blockierte Isocyanatgruppen, Amino-, insbesondere eine primäre oder sekundäre Aminogruppe, Acrylat-, Methacrylat-, Carboxy-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Alkoxysilylalkyl-, Hydroxy- und/oder Epoxygruppenreste auf. Die Funktionalisierung der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes geschieht über die Substituenten vom Typ X. Für bestimmte Anwendungsgebiete, wie z.B. bei Lacken, können Nanofüllstoffe mit blockierten bzw. verkappten Isocyanatgruppen eingesetzt werden. Bei dem erfindungsgemäßen Nanofüllstoff kann diese Funktionalität durch die Wahl der Substituenten vom Typ X gesteuert werden. Für das Anwendungsgebiet der Lacke können bevorzugt Nanofüllstoffe, die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten mit blockierten bzw. verkappten Isocyanatgruppen als Substituenten vom Typ X aufweisen, eingesetzt werden. Die Herstellung dieser erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes kann, z.B. über eine Ringbildung, wobei zwei Isocyanatmoleküle ein Uretidion bzw. drei Isocyanatmoleküle ein Isocyanurat bilden oder über eine Blockierung, z.B. mit Caprolactam, Phenolen oder Malonsäure, geschehen.
- 20 In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes besitzt der Nanofüllstoff lediglich einen Substituenten vom Typ X, in einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Nanofüllstoffs ist dieser ein Substituent vom Typ X eine Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Alkoxysilylalkyl-, Amino-, Hydroxyl-, Isocyanat-, Epoxy- oder vinylische Gruppe.
- 25 Aufgrund ihres molekularen Charakters besitzen die erfindungsgemäßen Nanofüllstoffe ein einheitliches und definiertes Molekulargewicht. In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes weist dieser bevorzugt ein Molekulargewicht von mindestens 400 g/mol, besonders bevorzugt 400 bis 2500 g/mol und ganz besonders bevorzugt 400 bis 600 g/mol auf.

Die Molekülgröße des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes kann erhöht werden, indem man

mehrere mit zwei reaktiven Gruppen X funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten mittels Kondensation z.B. über einen Spacer und/oder den funktionellen Gruppen des Substituenten vom Typ X verbindet. Des weiteren kann man eine Vergrößerung des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes durch eine Homo- oder
5 Copolymerisation erreichen.

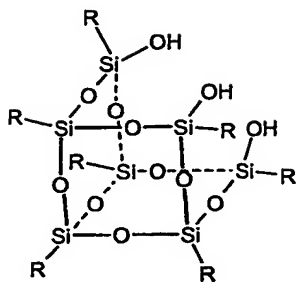
Bei den polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten kann es sich insbesondere um die Verbindungsklasse der Sphärosilikate gemäß der Formel

10 $[(R_eX_fSi_2O_{2,5})_o (R_gX_hSi_2O_2)_p]$ mit $e, g = 0-3$; $f = 0-2$; $h = 1-2$; $o+p \geq 4$; $e+f = 3$; $g+h = 4$; und der Maßgabe, dass die Sphärosilikate maximal zwei Gruppen bzw. Substituenten X aufweisen

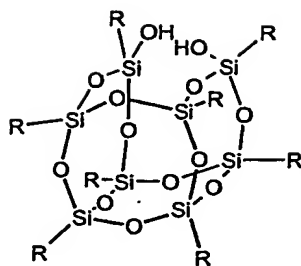
oder besonders bevorzugt jedoch um die Verbindungsklasse der Silasesquioxane gemäß der
15 Formel

$[(R_aX_bSiO_{1,5})_m (R_cX_dSiO)_n]$ mit $a, b, c = 0-1$; $d = 1-2$; $m+n \geq 4$; $a+b = 1$; $c+d = 2$ und der Maßgabe, dass die Silasesquioxane maximal zwei Gruppen bzw. Substituenten X aufweist

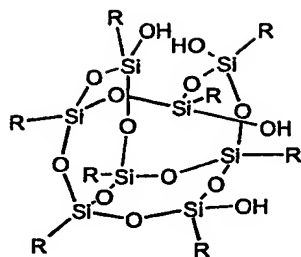
20 Besonders bevorzugt sind Nanofüllstoffe, die auf den funktionalisierten oligomeren Silasesquioxaneinheit der Struktur 2, 3 oder 4 basieren,



2



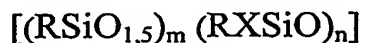
3



4

mit R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte oligomere Silasesquioxaneinheiten, die über
 5 eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind, wobei erfindungsgemäßen Silasesquioxaneinheit maximal zwei Hydroxylgruppen oder andere reaktive Gruppen aufweisen dürfen.

Die Substituenten vom Typ R der Silasesquioxaneinheiten können alle identisch sein, daraus
 10 ergibt sich eine sogenannte funktionalisierte homoleptische Struktur gemäß

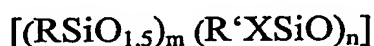


mit $m + n = z$ und $z \geq 4$, wobei z der Anzahl der Siliziumatome in der Gerüststruktur der
 15 polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoff-Clustereinheit entspricht und R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere

Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,

X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxyl-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R, wobei die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind, wobei wiederum maximal zwei Substituenten bzw. Gruppen X in der Silasesquioxaneinheit vorhanden sein dürfen, basiert.

In einer weiteren Ausführungsform des Nanofüllstoffes können mindestens zwei der Substituenten vom Typ R verschieden sein, man spricht dann von einer funktionalisierten heteroleptischen Struktur des Nanofüllstoffes gemäß



mit $m + n = z$ und $z \geq 4$, wobei z der Anzahl der Siliziumatome in der Gerüststruktur der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoff-Clustereinheit entspricht und $\text{R} =$ Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,

X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxyl-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R, wobei die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind, wobei wiederum maximal zwei Substituenten bzw. Gruppen X in der Silasesquioxaneinheit vorhanden sein dürfen, basiert.

Die erfindungsgemäßen Nanofüllstoffe, die funktionalisierte oligomere Silasesquioxaneinheiten aufweisen, können durch die Umsetzung von Silasesquioxanen mit freien Hydroxygruppen mit monomeren funktionalisierten Silanen der Struktur Y_3Si-X^1 , $Y_2SiX^1X^2$ und $YSiX^1X^2X^3$ erhalten werden, wobei der Substituent Y eine Abgangsgruppe ist, ausgewählt aus Alkoxy-, Carboxy-, Halogen-, Silyloxy- oder Aminogruppe, die Substituenten X^1 , X^2 und X^3 vom Typ X oder R sind und gleich oder unterschiedlich sind, mit X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierter Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R und R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte oligomere Silasesquioxaneinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind, mit der Maßgabe, dass pro erhaltener Silasesquioxaneinheit maximal ein oder zwei Substituenten X pro Clustereinheit vorhanden sind.

Es kann ganz besonders vorteilhaft sein, wenn der erfindungsgemäße pro Clustereinheit maximal einen Substituent X bzw. eine Gruppe X aufweist. Insbesondere auf diese Weise wird verhindert, dass es zu Vernetzungen zwischen den Nanofüllstoffen oder den Nanofüllstoffen und den Matrixmaterialien kommt.

Mittels der erfindungsgemäßen Nanofüllstoffe sind Matrizen zugänglich, die in der Art noch nicht erhältlich waren. Eine erfindungsgemäße Matrix zeichnet sich allgemein dadurch aus, dass sie den erfindungsgemäßen Nanofüllstoff enthält. Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Matrix einen durch eine chemische Reaktion kovalent an das organische und/oder anorganische Matrixmaterial gebundenen Nanofüllstoff auf. Die Matrix weist bevorzugt von 0,05 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 50 Gew.-% des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes, besonders bevorzugt von 0,2 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-% des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes auf. Bevorzugt kann auch eine Matrix sein, die eine Kombination von verschiedenen

Nanofüllstoffen, die zumindest einen erfindungsgemäßen Nanofüllstoff aufweist, enthält. Das Matrixmaterial weist bei der Verwendung von einer Kombination von Nanofüllstoffen eine Zusatzmenge an dem erfindungsgemäßen Nanofüllstoff bezogen auf das zu vernetzende Matrixmaterial bevorzugt von 0,01 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,3 bis 12 Gew.-% auf. Es ist aber auch möglich, dass die Oberfläche einer Matrix ausschließlich den erfindungsgemäßen Nanofüllstoff aufweist.

Die Matrix kann organische und/oder anorganische Matrixmaterialien aufweisen. Als anorganisches Matrixmaterial weist die Matrix bevorzugt Baustoffe und/oder anorganische Sintermassen auf. Die Matrix kann als organische Matrixmaterial ein Elastomer, thermo- oder duroplastischen Kunststoff aufweisen. Besonders bevorzugt weist die Matrix als organisches Matrixmaterial, einen Kunststoff oder ein Polymeres auf, das aus Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Copolyester, Polycarbonat, Polyamid, Copolyamid, Polyurethan, Polyacrylat, Polymethacrylat, Polymethacrylatcopolymer, Polysiloxan, Polysilan, Polytetrafluorethylen, Phenolharz, Polyoxomethylen, Epoxidharz, Polyvinylchlorid, Vinylchloridcopolymer, Polystyrol, Copolymeren des Styrols, ABS-Polymer, Alkydharz, ungesättigtem Polyesterharz, Nitrocelluloseharz oder Kautschuk ausgewählt ist.

Eine besondere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Matrix weist eine organische Matrix auf ausgewählt aus Polyestern, Polyamiden, Copolyamiden, Polyetheramiden, Polyurethansystemen, Kohlenwasserstoffharzen, Polyamidharzen, Alkydharzen, Maleinatharzen, Polyacrylaten, Harnstoffharzen, Polyterpenharzen, Keton-Aldehydharzen, Epoxidharzen, Phenolharzen, Polyesterharzen und Cellulosederivaten, Harze auf Kolophoniumbasis, Schellack und Dammar sowie alle von vorgenannten Harzen abgeleiteten Derivaten. Diese Matrix eignet sich bevorzugt für die Herstellung von Lack- und Druckfarbensystemen, besonders bevorzugt jedoch für die Herstellung von Pulverlacken.

Der Einsatz von erfindungsgemäßen Nanofüllstoffen, die funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten aufweisen, bei organischen Matrixmaterialien hat nicht nur eine Erhöhung der mechanischen Stabilität und Festigkeit der daraus resultierenden Werkstoffe zur Folge, sondern auch eine Erhöhung der thermischen Stabilität

und eine Erhöhung des elektrischen Widerstands. Zudem läßt sich die Elastizität von anorganischen Werkstoffen durch die Verwendung von chemischen Verbindungen mit funktionalisierten polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten als Nanofüllstoffe steigern. Im Gegensatz zu vielen herkömmlichen Nanofüllstoffen kann über die Substituenten der funktionalisierten polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten das Verhalten des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes gesteuert und damit auch die Eigenschaften des daraus resultierenden Werkstoffes beeinflußt werden. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes lassen sich somit gezielt voreinstellen. Die Polarität des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes kann über die Substituenten vom Typ R und Typ X an den polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten eingestellt werden. Über die unterschiedliche Struktur und Polarität dieser Substituenten kann gesteuert werden, ob die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten mehr anorganischen oder mehr organischen Charakter aufweisen. Die erfindungsgemäßen Nanofüllstoffe können je nach Struktur thermisch sehr stabil sein. Durch die Käfigstruktur der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten sind nur wenige funktionelle Gruppen zur Anbindung der Nanofüllstoffmoleküle notwendig, da mit einer funktionalisierten Gruppe ein gesamter „Käfig“ angebunden werden kann.

In einer besonderen Ausführungsform der Matrix bildet der erfindungsgemäße Nanofüllstoff bevorzugt lediglich eine kovalente Bindung zu dem Matrixmaterial aus. Hierfür müssen die reaktiven Substituenten vom Typ X des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes und die reaktiven funktionellen Gruppen beim Matrixmaterial aufeinander abgestimmt sein. So kann sowohl das Matrixmaterial als auch der erfindungsgemäße Nanofüllstoff Doppelbindungen, Hydroxyl-, Carboxyl-, Amino-, Isocyanat-, Epoxy-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy- oder Alkoxysilylalkylgruppen enthalten. Durch Strahlung, Temperatur, Feuchtigkeitszugabe oder Zugabe eines Initiators wird die Reaktion zwischen dem Matrixmaterial und dem erfindungsgemäßen Nanofüllstoff eingeleitet, so dass es zur Ausbildung einer kovalenten Bindungen kommt. Als Strahlung kann für das Starten des Vernetzungsprozesses Elektronen-, UV- oder Mikrowellenstrahlung verwendet werden.

Die erfindungsgemäße Matrix, insbesondere organische Matrixmaterialien aufweisende

Matrix, wird vorzugsweise mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass der Nanofüllstoff in ein Matrixmaterial, welches flüssig vorliegt, eingemischt wird und durch chemische Reaktion zumindest eine kovalente Bindung zwischen Nanofüllstoff und Matrixmaterial gebildet wird. Die kovalente Bindung kann z.B. durch eine der nachfolgend beschriebenen chemischen Reaktionen gebildet werden, wie z.B.

- Veresterung (Hydroxylgruppe plus Carbonsäure- bzw. Carbonsäurederivatgruppe),
- Hydrosilylierungsreaktion (Addition einer SiH-Gruppe an Alkane oder Alkene),
- Urethanbildung (Hydroxylgruppe plus Isocyanatgruppe),
- Harnstoffbildung (Aminogruppe plus Isocyanatgruppe),
- Aminoalkoholbildung (Epoxygruppe plus Aminogruppe) oder
- Bildung von Hydroxyethern (Epoxygruppe plus Alkohol).
- Vernetzung oder Pfropfung über die Doppelbindung

Das Matrixmaterial, welches flüssig vorliegt kann sowohl als Schmelze als auch als Lösung vorliegen. Als Lösemittel für polymere Matrixmaterialien sind insbesondere organische Lösemittelsysteme wie Aliphaten, Aromaten, Cycloaliphaten, Ketoverbindungen, Ethern und Estern einsetzbar. Die vorgenannten Lösemittel können sowohl substituiert wie auch nicht substituiert sein. Üblicherweise verwendet man zum Einmischen der Nanofüllstoffe Rühr- und Mischeinrichtungen aller Art. Es kann ganz besonders vorteilhaft sein, wenn der Nanofüllstoff vor dem Einmischen in das Matrixmaterial ebenfalls in einem Lösemittel gelöst wird. Auf diese Weise wird eine gleichmäßige Verteilung der Nanofüllstoffe im Matrixmaterial erreicht. Besonders bevorzugt ist ein organisches Lösemittelsystem, in dem sowohl das Matrixmaterial als auch der Nanofüllstoff löslich ist.

Wie gesagt ist auch die Umsetzung mit einem geschmolzenem Matrixmaterial möglich. In diesem Fall wird der Nanofüllstoff durch mechanische Beanspruchung in Masse einer Polymerschmelze zugegeben und mit der Polymermatrix umgesetzt. Als Apparaturen kommen insbesondere in Frage, Extruder, Kneteinrichtungen und Mischer. In diesen Apparaturen kommt es durch die mechanische Beanspruchung zumindest zu einem teilweisen Anschmelzen des Matrixmaterials, so dass der Nanofüllstoff in diesen flüssigen Teil des Matrixmaterials eingemischt werden kann.

Die erfindungsgemäßen Nanofüllstoffe können insbesondere zur Herstellung von Kunststoffen, Dichtungsmassen, Lacken, Druckfarben, Klebstoffen, Keramiken, mineralischen Baustoffen, Beton, Mörtel, Putz und Beschichtungen von Keramiken und Kunststoffen verwendet werden.

5

Insbesondere kann der erfindungsgemäße Nanofüllstoff für eine anorganische Matrix zur Herstellung von Keramiken, Beton, Mörtel, Putz und/oder mineralischen Baustoffen verwendet werden. Ebenso kann der erfindungsgemäße Nanofüllstoff zur Herstellung von Kunststoffen, Lacken, Farben, wie z.B. Druckfarben, Klebstoffen, Dichtungsmassen, Gießmassen, Spachtelmassen, Streichmassen, Schaumstoffen und Beschichtungen, die sowohl mit organischen als auch anorganischen bzw. metallischen Werkstoffen verwendet werden können, verwendet werden.

10

Beim Einbringen des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes mit Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy- oder Alkoxysilylalkylgruppen funktionalisierten polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten in mineralischen Stoffe, wie z.B. in Putze, weist der erfindungsgemäße Nanofüllstoff vorzugsweise eine zur Haftung zu mineralischen Stoffen befähigte Gruppe auf, die z.B. mit den Hydroxylgruppen des mineralischen Stoffes reagieren kann.

15

20

Diese besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes mit Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy- sowie Alkoxysilylalkylgruppen funktionalisierten polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten kann als Nanofüllstoff für die Beschichtung von mineralischen Baustoffen verwendet werden. Dieser Nanofüllstoff reagiert mit den Hydroxylgruppen des Baustoffes und man erhält somit eine gute Haftung der Beschichtung am Baustoff. Der erfindungsgemäße Nanofüllstoff kann auch für Beschichtungen von Keramiken verwendet werden.

25

Bevorzugt mit dem Nanofüllstoff modifizierte Polymere sind Hydroxyl- und Carboxylgruppen, primäre oder sekundäre Amingruppen enthaltende Polymere sowie Kautschuke und alle Arten von Polymeren mit Doppelbindungen.

30

Entsprechend enthält der Nanofüllstoff mindestens eine Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Epoxy-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsilox-, Alkoxysilox-, Alkoxysilylalkylgruppe oder eine vinylische Doppelbindung.

- 5 Es ist aber auch möglich, umgekehrt zu verfahren. Das bedeutet, das Polymere enthält Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Epoxy-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsilox-, Alkoxysilox-, Alkoxysilylalkylgruppen oder vinylische Doppelbindungen, während der Nanofüllstoff mindestens eine Hydroxyl-, Carboxyl-, primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Doppelbindung enthält.

Patentansprüche:

1. Nanofüllstoff,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Nanofüllstoff eine (Partikel-)Größe kleiner 20 nm und funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten aufweist, gemäß der Formel



mit a, b, c = 0-1; d = 1-2; e, g = 0-3; f = 0-2; h = 1-2; b+d+f+h = 2; m+n+o+p ≥ 4; a+b = 1; c+d = 2; e+f = 3 und g+h = 4; R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,

X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R,

wobei die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind und der Maßgabe, dass pro Clustereinheit maximal zwei Substituenten X vorhanden sind.

2. Nanofüllstoff gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Nanofüllstoff eine Größe kleiner 6 nm aufweist.

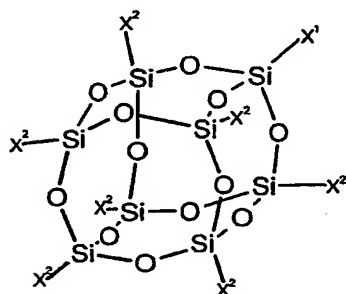
3. Nanofüllstoff gemäß Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Nanofüllstoff mit einer Matrix zumindest eine chemische Bindung eingeht.

4. Nanofüllstoff gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Clustereinheit Substituenten X aufweist die unterschiedlich sind.

5. Nanofüllstoff gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Clustereinheit auf
der Struktur 1



1

basiert,

mit X^1 = Substituent vom Typ X oder vom Typ $-O-SiX_3$, X^2 = Substituent vom Typ X ,
vom Typ $-O-SiX_3$, vom Typ R , vom Typ $-O-SiX_2R$, vom Typ $-O-SiXR_2$ oder vom Typ
 $-O-SiR_3$, mit der Maßgabe, dass maximal ein oder zwei Gruppen X pro Clustereinheit
vorhanden sind.

6. Nanofüllstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Substituent vom Typ X eine Aminogruppe aufweist.

7. Nanofüllstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,

dass der Substituent vom Typ X eine Isocyanat- oder eine blockierte Isocyanatgruppe
aufweist.

8. Nanofüllstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Substituent vom Typ X eine Hydroxygruppe aufweist.

5 9. Nanofüllstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Substituent vom Typ X eine Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-,
oder Alkoxysilylalkylgruppe aufweist.

10 10. Nanofüllstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Substituent vom Typ X eine Epoxygruppe aufweist.

11. Nanofüllstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10,
15 dadurch gekennzeichnet,
dass der Substituent vom Typ X eine vinylische Gruppe aufweist.

12. Nanofüllstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass der Substituent vom Typ X eine Carboxyl- oder eine primäre oder sekundäre
Aminogruppe aufweist.

13. Nanofüllstoff gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass der Nanofüllstoff ein Molekulargewicht von mindestens 400 g/mol aufweist.

14. Nanofüllstoff gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass die funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Clustereinheit eine
30 funktionalisierte oligomere Silasesquioxaneinheit ist.

15. Nanofüllstoff gemäß Anspruch 14,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Silasesquioxaneinheit eine funktionalisierte homoleptische Struktur aufweist, wobei alle Substituenten vom Typ **R** gleich sind.

5 16. Nanofüllstoff gemäß Anspruch 14,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Silasesquioxaneinheit eine funktionalisierte heteroleptische Struktur aufweist, wobei mindestens zwei der Substituenten vom Typ **R** unterschiedlich sind.

10 17. Nanofüllstoff gemäß zumindest einem der Ansprüche 14 bis 16,

dadurch gekennzeichnet,

dass die funktionalisierte oligomere Silasesquioxaneinheit durch eine Umsetzung von Silasesquioxaneinheiten mit freien Hydroxygruppen mit monomeren funktionalisierten Silanen der Struktur Y_3Si-X^1 , $Y_2SiX^1X^2$ und $YSiX^1X^2X^3$ erhalten wird,

15 wobei der Substituent **Y** eine Abgangsgruppe ist, ausgewählt aus Alkoxy-, Carboxy-, Halogen-, Silyloxy- oder Aminogruppe,

die Substituenten X^1 , X^2 und X^3 vom Typ **X** oder **R** sind und gleich oder unterschiedlich sind, mit der Maßgabe, dass pro erhaltener Silasesquioxaneinheit maximal ein oder zwei Substituenten **X** pro Clustereinheit vorhanden sind.

20

18. Nanofüllstoff gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 17,

dadurch gekennzeichnet,

dass die funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Clustereinheit eine funktionalisierte oligomere Sphärosilicateinheit ist.

25

19. Nanofüllstoff gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 18

dadurch gekennzeichnet,

dass pro Clustereinheit maximal ein Substituent **X** vorhanden ist.

30 20. Matrix einen Nanofüllstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19 aufweisend,

dadurch gekennzeichnet,

dass sie einen durch eine chemische Reaktion kovalent an ein anorganisches und/oder

organisches Matrixmaterial gebundenen Nanofüllstoff aufweist.

21. Matrix gemäß Anspruch 20,
dadurch gekennzeichnet,

5 dass sie als anorganisches Matrixmaterial mineralische Baustoffe und/oder anorganische Sintermassen aufweist.

22. Matrix gemäß Anspruch 20 oder 21,
dadurch gekennzeichnet,

10 dass sie als organisches Matrixmaterial ein Elastomer oder ein thermo- oder duroplastischen Kunststoff aufweist.

23. Matrix gemäß zumindest einem der Ansprüche 20 bis 22,
dadurch gekennzeichnet,

15 dass sie als organisches Matrixmaterial einen Kunststoff bzw. Polymeres ausgewählt aus Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Copolyester, Polycarbonat, Polyamid, Copolyamid, Polyurethan, Polyacrylat, Polymethacrylat, Polymethacrylatcopolymer, Polysiloxan, Polysilan, Polytetrafluorethylen, Phenolharz, Polyoxomethylen, Epoxidharz, Polyvinylchlorid, Vinylchloridcopolymer, Polystyrol, Copolymeren des Styrols, ABS-Polymer, Alkydharz, ungesättigtem Polyesterharz, Nitrocelluloseharz oder Kautschuk
20 aufweist.

24. Matrix gemäß zumindest einem der Ansprüche 20 bis 23,
dadurch gekennzeichnet,

25 dass die Matrix von 0,05 bis 90 Gew.-% des Nanofüllstoffes aufweist.

25. Verfahren zur Herstellung einer Matrix gemäß einem der Ansprüche 20 bis 24,
dadurch gekennzeichnet,

30 dass der Nanofüllstoff in ein Matrixmaterial, welches flüssig vorliegt, eingemischt wird und durch chemische Reaktion eine kovalente Bindung zwischen Nanofüllstoff und Matrixmaterial gebildet wird.

26. Verfahren gemäß Anspruch 25,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Einmischen des Nanofüllstoffs durch eine mechanische Beanspruchung in Masse erfolgt.

5

27. Verfahren nach Anspruch 25,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Nanofüllstoff vor dem Einmischen in das Matrixmaterial in einem Lösemittel gelöst wird.

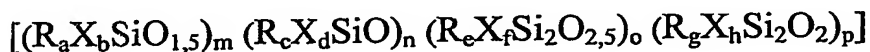
10

28. Verwendung eines Nanofüllstoffes gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 19 zur Herstellung von Kunststoffen, Dichtungsmassen, Lacken, Druckfarben, Klebstoffen, Keramiken, mineralischen Baustoffen, Beton, Mörtel, Putz und Beschichtungen von Keramiken und Kunststoffen.

15

Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft einen Nanofüllstoff mit einer Partikelgröße kleiner 20 nm (Nanometer)
5 zur Verwendung in einem Matrixmaterial, die daraus resultierende Matrix und die
Verwendung dieses nanoskaligen Füllstoffs, wobei der Nanofüllstoff funktionalisierte
polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten aufweist, gemäß der Formel



10

mit a, b, c = 0-1; d = 1-2; e, g = 0-3; f = 0-2; h = 1-2; b+d+f+h = 2; m+n+o+p ≥ 4; a+b = 1;
c+d = 2; e+f = 3 und g+h = 4; R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-,
Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die
jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte polyedrische
15 oligomere Silizium-Sauerstoff-Clustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine
Brückeneinheit angebunden sind,

X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-,
Alkylsiloxo-, Alkoxysiloxo-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-,
Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-,
20 Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden
Substituenten vom Typ R,

wobei die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten
vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind und der Maßgabe, dass pro Clustereinheit
maximal zwei Substituenten X vorhanden sind.

25